

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-076268

(43)Date of publication of application : 06.04.1988

(51)Int.Cl.

H01M 8/22

H01M 8/18

(21)Application number : 61-220515

(71)Applicant : CHIYODA CHEM ENG & CONSTR  
CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1986

(72)Inventor : WAKABAYASHI ATARU  
SUNAGA YOICHI  
MORIE SATSUKI  
YOKOTA KUNIHICO

## (54) PREPARATION OF ELECTROLYTE FOR REDOX-FLOW CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To simply and easily prepare the electrolyte of redox-flow cell by dissolving a chromium ore reduction product and/or ferrochrome in hydrochloric acid in an oxygen-free atmosphere and filtering the residue.

**CONSTITUTION:** A chromium ore reduction product and/or ferrochrome are/is dissolved in hydrochloric acid in an oxygen-free atmosphere and the residue is filtered in an oxygen-free atmosphere. The chromium ore reduction product means a partial reduction product obtained in the reduction process of chromium ore to ferrochrome, and usually contains ten or more % metallic chromium and its reduction ratio is about 50%. Since ferrochrome and/or chromium ore reduction product are/is low cost material, the cost of on the electrolyte can remarkably be reduced. Since the need of an electrolytic bath is eliminated and impurities are removed in a dissolving process, the production process is made simple, and a desired electrolyte can easily be prepared.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-76268

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 8/22  
8/18

識別記号

庁内整理番号

Z-7623-5H  
7623-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 レドックスフロー電池の電解液調製法

⑯ 特 願 昭61-220515

⑰ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑱ 発 明 者	若 林	中	神奈川県横浜市瀬谷区橋戸3-51-1
⑱ 発 明 者	須 永	陽 一	神奈川県横浜市神奈川区菅田町1016
⑱ 発 明 者	森 江	五 月	神奈川県川崎市中原区井田1471 職員宿舍102
⑱ 発 明 者	横 田	邦 彦	神奈川県横浜市戸塚区上郷町2081-32
⑲ 出 願 人	千代田化工建設株式会社 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号		
⑳ 代 理 人	弁理士 池浦 敏明 外1名		

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

レドックスフロー電池の電解液調製法

##### 2. 特許請求の範囲

- (1) クロム鉱石還元物または/およびフェロクロムを酸素ガスを遮断した雰囲気下で塩酸に溶解し、その後、酸素ガスを遮断した雰囲気下で残渣を濾別することを特徴とするレドックスフロー電池の電解液調製法。
- (2) 塩酸への溶解時、導電性炭素材料を共存させることを特徴とする特許請求範囲第1項の電解液調製法。
- (3) 残渣を濾別した後、溶液を酸素ガスを遮断した雰囲気下で導電性炭素材料と接触させることを特徴とする特許請求範囲第1項の電解液調製法。

##### 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は電力貯蔵用2次電池に関し、更に詳しくは鉄及びクロムの塩化物を活 質として用いる

レドックスフロー電池の電解液調製方法に関するものである。

〔従来技術〕

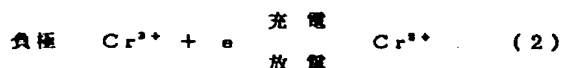
我が国の電力需要の伸びは、年と共に増大し続けているが、電力需要の変動も産業構造の高度化と国民生活水準の向上を反映して年々、著しくなる傾向にある。例えば夏季における昼間の電力需要量を100とすると明け方のそれは30以下となっている状況である。一方、電力の供給面からみると、出力変動が望しくない原子力発電や大規模石炭火力発電の割合も増加する傾向にあるため、電力を貯蔵する設備の必要性が高まっている。

現在の電力貯蔵は揚水発電によって行なわれているが、その立地に限りがあることから、新しい電力貯蔵技術、中でも技術的、経済的に実現の可能性が高いとされている2次電池が盛んに研究されており、中でも特にレドックス系を開眼を介して接触させたレドックスフロー電池が注目されている。

このレドックスフロー電池は図面に示すように

鉄イオン( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ )やクロムイオン( $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ )のように原子価が変化するイオンの水溶液をタンク6と7に貯蔵しておき、これをポンプ8と9で流通型電解槽2に供給して充放電を行なう形式の電池である。

レドックス液として正極液に鉄イオン、負極液にクロムイオンを用いる場合、充放電反応は次式によって表わされる。



従って、夜間になって余ってきた電力はインバータ1を通して交直変換した後、レドックスフロー電池に充電され、(1)(2)式の充電方向の反応によって $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ の形で貯蔵される。

次に昼間に電力が足りなくなってくると(1)(2)式の放電方向の反応によって放電させ、インバータで直交変換後、電力系統へ供給される。これがレドックスフロー電池を用いた電力貯蔵システム

という欠点がある。

#### 【発明の目的】

本発明の目的はクロム鉱還元物やフェロクロムからレドックスフロー電池電解液を簡単かつ容易に調製する方法を提供することにある。

#### 【発明の構成】

本発明はクロム鉱還元物または／およびフェロクロムを酸素ガスを遮断した雰囲気下で塩酸に溶解し、その後、酸素ガスを遮断した雰囲気下で残渣を濾過することを特徴とするレドックスフロー電池の電解液調製法である。

本発明に使用するクロムを含む原料は、クロム鉱還元物または／およびフェロクロムである。ここでクロム鉱還元物とは、クロム鉱石からフェロクロムを作る際の部分還元をしたものを言い、通常、金属クロムが10数%存在し、還元率として約50%程度を示す物である。

本発明においては、以上のクロム原料を必要に応じ適当な粒度に粉砕した後、酸素ガスを遮断した雰囲気下で塩酸に溶解させる。原料中のクロム

である。

このレドックスフロー電池で用いる電解液は、鉄・クロムの溶解度、充放電反応速度等の特性から塩酸酸性の塩化物水溶液が使用される。このうち特にクロム溶液は、副反応である水素発生を抑えるため、高純度の電解クロムを使用しており、これが高価であることから、この電池を実用化する上で大きな問題となっていた。

このため安価なクロム鉱石、クロム鉱還元物、フェロクロム等からのクロム溶液の調製法が望まれているが、これらは重金属等の不純物を多く含むため、水素発生が多く、クーロン効率が低下する等の欠点を有している。従ってクロム鉱石等からレドックスフロー電池の電解液を調製する方法として特開昭60-115174に示されるように、塩酸に溶解後、液を電解槽の陰極室に導入し、電気分解によって陰極室の電極に不純物を電着除去する方法が提案されている。

しかしこの方法は電解槽設備が必要であること、又、電気分解が必要である等、操作が煩雑である

及び鉄は下式に従って反応し、溶解する。

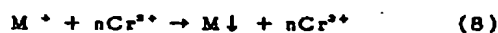


溶解槽を酸素ガスから遮断するには、溶解槽上部に覆いをし、ガス出口ダクトを溶解槽から離したり、あるいは水でシールする等の適当な方法によって外部の空気の侵入を防ぐ構造のものとするれば良い。この場合、溶解時には水素ガスの発生が有るため、始め溶解槽内に酸素ガスが存在しても発生する水素ガスによりバージされるので酸素ガスを遮断した雰囲気の状態はすみやかに達成できるが、より好ましくは溶解前に溶解槽内を窒素、アルゴン等の酸素を含有しないガスでバージしておくことが望ましい。

又、この溶解時には反応を速やかに進めるため、溶液を加熱することや攪拌機等で攪拌することも有効である。

この酸素ガスを遮断した溶解操作により鉄は2価イオン、クロムは2価及び3価イオンの形で溶解し、溶解液の電位は飽和甘こう電極基準で-0.4Vより卑の電位が得られる。この溶液の電位ではレドックスフロー電池の負極で、副反応である水素発生を助長する重金属等の不純物は影響を及ぼさない濃度に溶解が抑制される。

本発明のこの溶解操作時に導電性炭素材料を共存させた場合はこの重金属等の不純物の溶解抑制効果が顕著となり一層効果的である。すなわち溶解時、この導電性炭素材料の存在により、極くわずかに溶解した重金属等の不純物が導電性炭素材料を電子移動媒体としてその表面に下式に従って析出することによる。



ここで $M^{+}$ は重金属等の不純物を示す。又、使用される導電性炭素材料とは、固有抵抗値が $0.1 \Omega \text{ cm}$ 以下の炭素材料であり、炭素粉末、炭素繊維、グラファイト粉末、グラファイト繊維、カーボンブラック等が挙げられる。溶解時に共存さ

はレドックスフロー電池の電解液として何ら支障なく使用できるが、クロム原料を塩酸に溶解時、導電性炭素材料を共存させない場合には、この濾別終了後、濾過液を導電性炭素材料と酸素ガスを遮断した雰囲気下で接触させると、溶解時に共存させたのと同様に式(8)の反応が生じ、重金属等の不純物がより一層除去されるという効果が得られる。導電性炭素材料との接触方法は容器に導電性炭素材料を充填し、この充填容器を窒素等の酸素を含まないガスであらかじめバージした後、濾過液を流通させるだけで良い。

この場合には、溶解時に導電性炭素材料を共存させる方法に比べ、濾別が容易になる、及び溶液調製を数回に分けて行なう場合など導電性炭素材料の繰り返し利用ができるため、使用量が約半分になるメリットがある。

本発明において、上述のようにして得られたクロム、鉄の塩酸溶液中にはもはや未溶解の重金属等不純物は存在しないため、酸素ガスと接触させても何ら差しつかえない。

せる量としては溶解したフェロクロムやクロム鉱還元 1kg当り0.1g以上、より好ましくは0.5g以上が効果的である。

以上のような溶解操作終了後、塩酸に溶解しないカーボン、シリカ等の残渣が残存するため、溶解時と同様に酸素ガスを遮断した雰囲気下で濾別する。これはこの残渣中に溶解を抑制された重金属等の不純物が存在し、濾別操作を酸素ガス存在下で行なうと、溶解液中の2価クロムイオンが酸化されて溶液の電位が上昇し、この重金属等の不純物が溶解してくるためであり、酸素ガスを遮断した雰囲気下での濾別が必要である。濾別時の酸素ガスを遮断する方法としては、溶解槽の場合と同様に濾過器の上部に覆いをし、覆いにガス入口ダクトと出口ダクトを設け、入口ダクトから窒素等の酸素ガスを含まないガスを流して外部の空気の侵入を防ぐ構造のものとすれば良い。

残渣の濾別方法としては減圧濾過、加圧濾過、自然濾過等公知の方法が使用できる。

残渣を濾別して得られたクロム、鉄の塩酸溶液

本発明のレドックスフロー電池で調製すべき溶液の状態としてはクロム3価イオンと鉄2価イオンを含む放電状態の液が取扱い上望ましいので、本発明によって得られた溶液は一旦大気へ開放する。これにより溶液中の2価クロムイオンは酸素によってすみやかにクロム3価イオンに酸化され、目的とする放電状態の電解液を得ることができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明による電解液の調製法は高純度電解クロムを塩酸に溶解して使用方法に比べてフェロクロム又は/およびクロム鉱還元物という安価な原料を使用するので溶液調製コストを著しく低減できる。又、クロム鉱石等を塩酸に溶解した後、不純物を電着除去する方法に比べ、(1)電解槽設備が不要である、(2)溶解時に同時に不純物除去ができるので生産工程が簡単になり、所望の電解液を極めて容易に調製できる、等の効果を有する。

#### 〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

入口と出口ダクトを有する密閉型の溶解槽にフェロクロムを入れ、入口ダクトから窒素ガスを流して溶解槽内の酸素ガスをバージした後、12規定塩酸を導入し、フェロクロムを加温溶解させた。その後、溶解液を濾過器へ導入し、窒素雰囲気下で減圧濾過し、残渣を濾別した。この濾液のクロム及び鉄濃度は原子吸光法で測定したところ、それぞれ1.50モル/ℓと0.68モル/ℓであった。

この液に水を加えて塩酸濃度が4規定となるように調整した後、レドックスフロー電池電解液として電極面積15 $\text{cm}^2$ の小型液流通型単電池で充放電させた。この電池の電解槽の構造は集電板としてフェノール樹脂結合質炭素板、液流通型電極としてカーボンプクロス、及び隔膜として陽イオン交換膜をそれぞれ使用して構成し、正、負極は同一構造とした。温度40℃、電流0.6Aでの充放電実験の結果、充放電クーロン効率は97%、充放電電圧効率は86%であった。

#### 比較例 1

上部開放型の溶解槽にフェロクロムと12規定塩

酸であった。

#### 比較例 2

比較例1のフェロクロムの代わりにクロム鉱石還元ペレットを用い、これを粉砕後比較例1と同一条件で溶液を調製した。溶解、濾別後の濾液中のクロム及び鉄濃度はそれぞれ1.37モル/ℓと1.05モル/ℓであった。この液に水を加えて塩酸濃度が4規定となるように調整した後、比較例1と同一条件で充放電させたところ、充放電クーロン効率は81%、充放電電圧効率は85%であった。

#### 実施例 3

実施例1において溶解時、フェロクロム1kg当り0.5gの割合でカーボンプクロスを共存させ実施例1と同一条件で溶液を調製した。溶解、濾別後の濾液中のクロム及び鉄濃度はそれぞれ1.51モル/ℓと0.67モル/ℓであった。この液に水を加えて塩酸濃度が4規定となるように調整した後、実施例1と同一条件で充放電させたところ、充放電クーロン効率は98%、充放電電圧効率は87%であった。

#### 実施例 4

酸を入れ、フェロクロムを加温溶解させた。その後、溶解液を濾過器へ導入し、空気中で減圧濾過し、残渣を濾別した。この濾液のクロム及び鉄濃度は原子吸光法で測定したところ、それぞれ1.53モル/ℓと0.70モル/ℓであった。

この液に水を加えて塩酸濃度が4規定となるように調整した後、レドックスフロー電池電解液として実施例1と同一条件で充放電を行なったところ、充放電クーロン効率は83%、充放電電圧効率は85%であった。

#### 実施例 2

実施例1のフェロクロムの代わりにクロム鉱石還元ペレットを用い、これを粉砕後、実施例1と同一条件で溶液を調製した。溶解、濾別後の濾液中のクロム及び鉄濃度はそれぞれ1.35モル/ℓと1.04モル/ℓであった。

この液に水を加えて塩酸濃度が4規定となるように調整した後、実施例1で示した小型液流通型単電池を用い、同一条件で充放電させたところ、充放電クーロン効率は96%、充放電電圧効率は86%

フェロクロムを実施例1と同一条件で溶解し、残渣を濾別した。この濾液を、カーボンプクロスを充填し、あらかじめ窒素でバージした充填容器に導入し、流通させた。得られた溶液中のクロム及び鉄濃度は、それぞれ1.48モル/ℓと0.70モル/ℓであった。

この液に水を加えて塩酸濃度が4規定となるように調整した後、実施例1と同一条件で充放電させたところ、充放電クーロン効率は98%、充放電電圧効率は87%であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

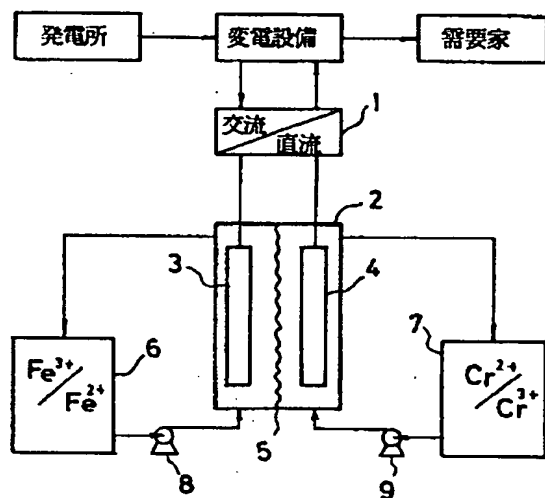
図面はレドックスフロー電池を用いた電力貯蔵システムの概念図である。

- 1...インバータ、2...流通型電解槽、
- 3...正極、4...負極、5...イオン交換膜、
- 6...正極液タンク、7...負極液タンク、
- 8...正極液ポンプ、9...負極液ポンプ、

特許出願人 千代田化工建設株式会社  
代理人 井理士 池 浦 敏 明

(ほか1名)

## 図 面



特許庁長官 風 田 明 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第220515号

## 2. 発明の名称

レドックスフロー電池の電解液調製法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目

12番1号

名 称 (328) 千代田化工建設株式会社

代表者 玉 置 正 和

## 4. 代 理 人 〒151

住 所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西船ビル113号

氏 名 (7450) 井 理 士 池 浦 敏 明

電話 (370) 2533 番

## 5. 補正命令の日付 自 発

## 6. 補正により増加する発明の数 0

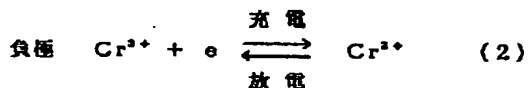
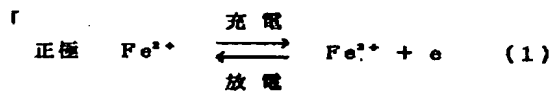
## 7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 8. 補正の内容

本願明細書中において以下のとおり補正を行います。

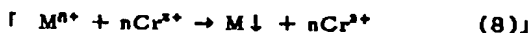
(1) 第3頁第9行乃至第10行の反応式(1)及び(2)を以下のように訂正します。



(2) 第6頁第4行乃至第5行の反応式(5)及び(6)を以下のように訂正します。



(3) 第7頁第15行の反応式(8)を以下のように訂正します。

(4) 第7頁第16行の「M<sup>+</sup>」を、「M<sup>n+</sup>」に訂正します。

(5) 第10頁第5行の「すみやかに」を、「すみやかに」に訂正します。